

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC

PATENT

[seal] (12) Economic Patent

(19) DD (11) 277,689 A1

Granted according to Section 17,
Paragraph 1 of the Patent Law(51) [Int. Cl.]⁴: C 08 G 59/00OFFICE FOR INVENTIONS
AND PATENTS

Published in the version filed by the applicant

(21) WP C 08 G/322 825 3

(22) 12/8/88

(44) 4/11/90

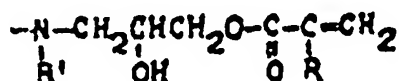
(71) Freidrich-Schiller-University, Jena, August-Bebel Strasse 4, Jena 6900, DD

(72) Klee, Joachim, Dr.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr.; Metzner, Silvia;
Rode, Peter, DD(54) PROCESS FOR THE PRODUCTION OF METHACRYLATE-TERMINATED
POLYAMINOALCOHOLS

(55) Epoxide-amine prepolymers, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate,
(meth)acrylate-terminated prepolymers, photo-crosslinkable prepolymers,
composites, laminates, adhesives, coating materials

(57) Long-chained (meth)acrylate-terminated prepolymers are produced
by the process of the invention; these bear terminal groups capable of
polymerization and thus are accessible to subsequent radical crosslinking

reactions. Formula



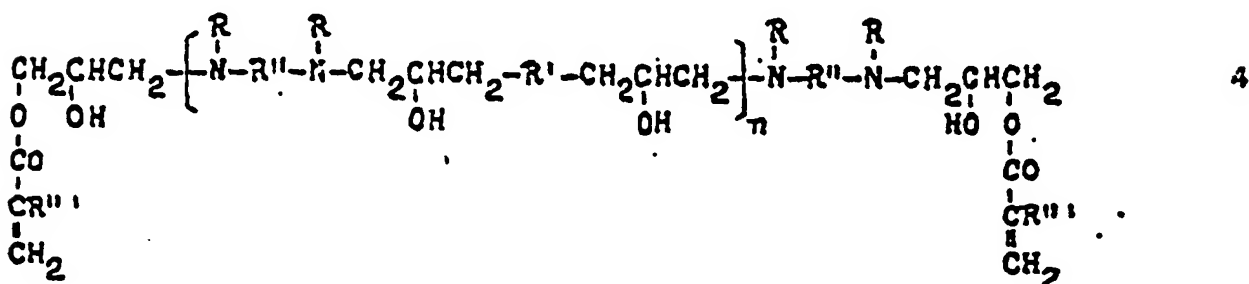
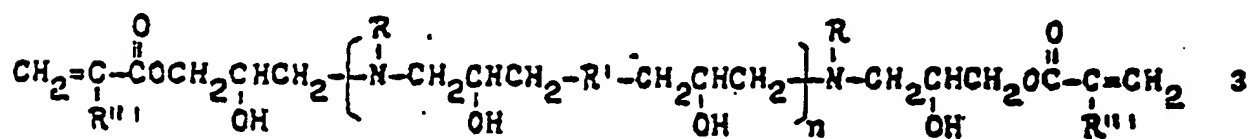
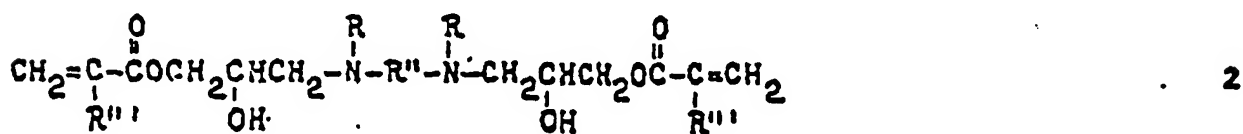
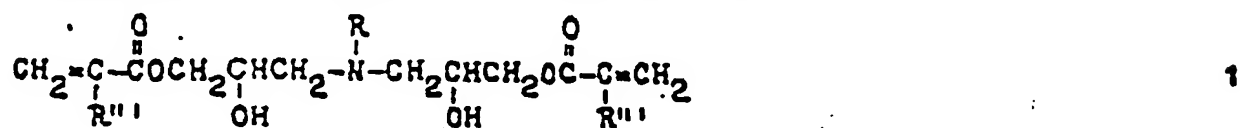
ISSN 0433-6461

5 pages

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Claim:

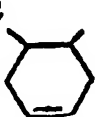
1. Process for the production of methacrylate-terminated polyaminoalcohols, characterized by the fact that amino-terminated epoxide-amine prepolymers (produced according to DD 217,310) or special amines, such as benzylamine, cyclohexylamine, allylamine, 1-aminoadamantane, N,N'-dibenzylethylenediamine, N,N'-dibenzyl-3,6-dioxaoctanediamine-1,8, N,N'-dibenzyl-5-oxanonanediamine-1,9, N,N'-dibenzyl-4-4'-diamino-diphenylmethane, N,N'-diallylethylenediamine are reacted with glycidyl esters of formula 5, whereby functionalized prepolymers 1-4 are obtained, and



THIS PAGE BLANK (USPTO)

whereby the residues R' to R''' have the following meaning:

R is a substituted or unsubstituted araliphatic, cycloaliphatic, or aliphatic residue, preferably $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -, C_6H_{11} -, HOCH_2CH_2 -, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}$ -,

R' is a difunctional residue, preferably $-\text{N}-$,
 C_6H_5
 $-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $-\text{OOC}$  $\text{COO}-$,

R'' is a difunctional substituted or unsubstituted aromatic, araliphatic, cycloaliphatic, or aliphatic residue, preferably $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, CH_2CH_2 -, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ -, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -,
 R''' is a monofunctional residue, such as H -, CH_3 -.

2. Process according to Claim 1, further characterized in that the modification is conducted at temperatures between 20°C and 130°C , preferably between 40°C and 100°C .

3. Process according to Claims 1 and 2, further characterized in that the functionalization is produced in the substance (fusion) or in solution, for example, in THF, dioxane, or methyl glycol, and catalysts or accelerators can also be added.

4. Process according to Claims 1-3, further characterized in that functionalized prepolymers are produced by simultaneous addition polymerization of diepoxides and glycidyl (meth)acrylate or glycidyl acrylate with primary monoamines or disubstituted diamines. The ratio of epoxide groups to NH groups amounts to 1.0:1.0.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Field of application of the invention

The invention concerns a process for the production of methacrylate-terminated polyaminoalcohols in the MW range of 300-5000 g/mole.

The prepolymers of the invention may be used for the production of polymer networks, composites, laminates, etc. by subsequent chemical, electrochemical, or radiation-chemical reactions and are thus suitable for a potential application in electrotechnology/microelectronics, medical technology (dental composites), optics, and as resist materials.

Characteristics of known technical solutions (Prior art)

Difunctional epoxide-amine prepolymers have been prepared and investigated by Hörhold and Klee (DD 210,915; DD 217,810; Acta Polymerica 37 [1988] 272; Angew. Makromol. Chem 147 [1987] 71). Epoxide-amine prepolymers have previously not been functionalized and also it was not predictable whether functionalizing would be possible. The prepolymers contain, on the one hand, tertiary amine nitrogens, which can trigger a polymerization of olefins, and, on the other hand, secondary amino groups and hydroxy groups, which could enter a reaction analogous to Michael addition (addition to $\alpha\beta$ -unsaturated carbonyl compounds).

The condition is also to be feared that an epoxide polymerization or an etherification reaction of the hydroxyl groups by epoxide compound would be

THIS PAGE BLANK (USPTO)

produced by the secondary and tertiary amine groups contained in the prepolymers (Houben-Weyl, Vol. XIV/2, p. 433 [? illegible] ff.). It is known that dimethacrylates can be produced by reaction of aniline, p-chloroaniline and n-butylamine with (2,3-epoxypropyl) methacrylate (JP 58-170,737; JP 56-378,510), which remain, however, excluded from the process of the invention.

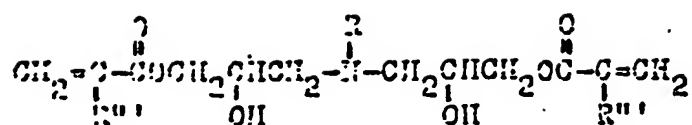
Objective of the invention

The objective of the invention consists of producing functionalized prepolymers, which combine the advantages of known epoxide-amine prepolymers with the possibility of a further post-crosslinking by chemical, electrochemical, or radiation-chemical hardening principles.

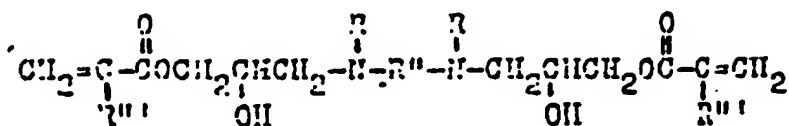
Presentation of the essence of the invention

Methacrylate-terminated epoxide-amine prepolymers 1, 2, 3 and 4 are obtained by reaction of difunctional prepolymers (produced according to DD 217,810), which have secondary amino terminal groups, or by reaction of special amines, such as benzylamine, cyclohexylamine, allylamine, 1-aminoadamantane, N,N'-dibenzylethylenediamine, N,N'-dibenzyl-3,6-dioxaoctanediamine-1,8, N,N'-dibenzyl-5-oxanonanediamine-1,9, N,N'-dibenzyl-4,4'-diaminodiphenylmethane, N,N'-diallylethylenediamine with glycidyl esters of structural formula 5,

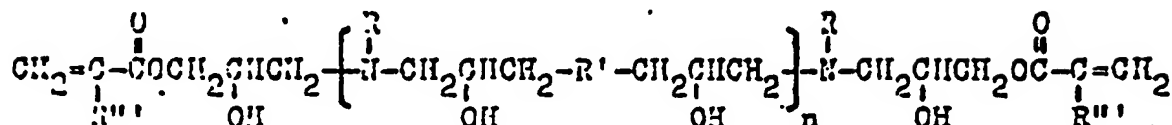
THIS PAGE BLANK (USPTO)



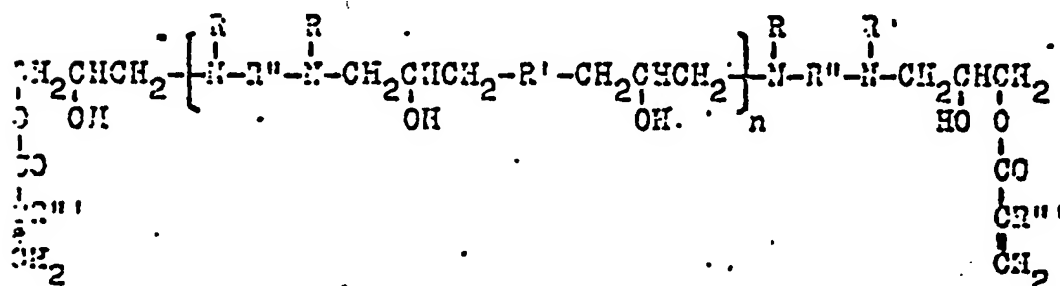
1



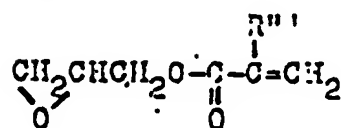
2



3



4



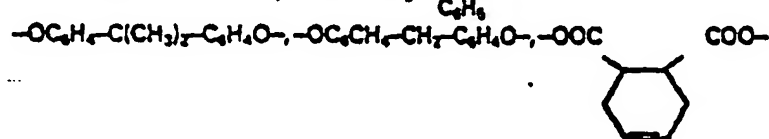
5,

whereby

n - discrete values with n = 0, 1, 2... or average values of n = 0-15 can be assumed;

R - is a substituted or unsubstituted, araliphatic, cycloaliphatic, or aliphatic residue, preferably $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, C_6H_{11} , HOCH_2CH_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$,

R' is a difunctional residue, preferably $-\text{N}-$



THIS PAGE BLANK (USPTO)

R" is a difunctional substituted or unsubstituted aromatic, araliphatic, cycloaliphatic, or aliphatic residue, preferably $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, CH_2CH_2- , $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, and

R''' is a monofunctional residue, such as $\text{H}-$, CH_3- .

The preparation of functionalized prepolymers is conducted such that equimolar quantities of epoxide-amine prepolymers and acrylic or methacrylic acid glycidyl esters are reacted thermally between 20 and 130°C, preferably between 40 and 100°C. The reaction can proceed in the substance (fusion) after the components have been homogenized by slight heating. It is also possible to conduct the reaction in solution, for example, in THF, dioxane, or methyl glycol. If necessary, catalysts or accelerators may be added.

The functionalized prepolymers can be isolated from the reaction solutions. Or, films or coatings, which can be hardened photochemically, for example, can be cast after addition of photoinitiators.

An advantage of the process of the invention consists of the fact that residual monomers regularly contained in epoxide-amine prepolymers (primary monoamines, dissecondary diamines) are also co-functionalized in the same way, and thus are also incorporated in the polymer networks with subsequent crosslinking reactions, and can no longer diffuse out.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

The process of the invention includes the reaction of selected amines with acrylic (methacrylic) acid glycidyl esters and proceeds as the already described reactions in solution or fusion.

The process of the invention also contains the simultaneous addition polymerization of diepoxides and glycidyl (methacrylate) acrylate on primary monoamines or dissecondary diamines. The ratio of epoxide groups to NH groups is thus 1.0:1.0. For example, a functionalized prepolymer with a numerical-average molecular weight of M_n 839 is obtained by simultaneous addition polymerization of bisphenol-A diglycidyl ether/benzylamine/glycidyl methacrylate in a molar ratio of 1:2:2.

For the photochemical hardening of acrylates and methacrylates, in general, aromatic ketones and amines, such as ethanolamine, triethanolamine, are added, but these partially diffuse out from the polymers and are responsible for an elevated uptake of water. By use of the (meth)acrylate-terminated telechels of the invention instead of the above-named tertiary amines, these disadvantages can be avoided.

Example 1

1.30 g (1.30 mmole) of a prepolymer (prepared from bisphenol-A diglycidyl ether and benzylamine in the molar ratio of 2:3 according to DD 217,810) and 0.37 g (2.60 mmoles) of (2,3-epoxypropyl) methacrylate were

THIS PAGE BLANK (USPTO)

mixed homogeneously with slight heating and brought to reaction for four hours at 60°C.

M_n 1360, T_g 28°C, m.p. 49-54°C

$C_{77}H_{96}N_3O_{14}$	1286.6	Theoretical	C 71.88	H 7.44	N 3.27
		Experimental	C 71.52	H 7.53	N 3.48

The methacrylate-terminated product may be polymerized by thermally or photochemically effective initiators to form a smooth coating.

Example 2

5.00 g (11.83 mmoles) of a prepolymer 2 (prepared from Δ^3 -tetrahydrophthalic acid diglycidyl ether and N,N'-diallylethylenediamine in the molar ratio of 1:2 according to DD 217,810) and 3.36 g (22.67 mmoles) of (2,3-epoxypropyl) methacrylate are dissolved in 30 ml of tetrahydrofuran and heated to reflux for 5 hours. After this, the modified prepolymer is obtained by dripping the reaction mixture into hexane and subsequent drying.

Example 3

5[?].00 g (3.57 mmoles) of a prepolymer 2 (prepared from bisphenol-A-diglycidyl ether and N,N'-dibenzylethylenediamine in the molar ratio of 2:3 according to DD 217,810) and 1.01 g (7.13 mmoles) of (2,3-epoxypropyl) methacrylate are mixed homogeneously after slight heating and brought to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

reaction for 3 hours at 100°C. The functionalized prepolymer displays the following characteristics.

T_g 41°C, m.p. 42-51°C

C ₁₀₄ H ₁₂₈ N ₆ O ₁₄	1686.2	Theoretical	C 74.08	H 7.65	N 4.98
		Experimental	C 73.50	H 7.70	N 4.38

Example 4

5.000 g (14.69 mmoles) of bisphenol-A diglycidyl ether and 2.736 g (29.38 mmoles) of aniline and 4.176 g (29.38 mmoles) of (2,3-epoxypropyl) methacrylate are homogeneously mixed with slight heating and reacted for 5 hours at 80°C. A methacrylate-terminated prepolymer is formed, which is soluble in CHCl₃/CH₃OH (4:1), THF, etc.

M_n (V.P.O.) 890

C ₄₇ H ₅₈ N ₂ O ₁₀	811.0	Theoretical	C 69.61	H 7.21	N 3.45
		Experimental	C 69.27	H 7.32	N 3.47

Example 5

5.000 g (14.69 mmoles) of bisphenol-A diglycidyl ether, 3.354 g (58.74 mmoles) of allylamine, and 12.528 g (88.13 mmoles) of (2,3-epoxypropyl)-methacrylate are homogeneously mixed with slight heating and reacted for 4 hours at 80°C. A viscous, methacrylate-terminated prepolymer is formed.

M_n (V.P.O.) 685

THIS PAGE BLANK (USPTO)

$C_{75}H_{112}N_4O_{22}$	Theoretical	C 73.36	H 7.94	N 3.94
	experimental	C 63.08	H 8.12	N 4.30

Example 6

A homogeneous mixture, consisting of 2.00 g of N,N'-dibenzylethylenediamine (8.32 mmoles) and 2.36 g of (2,3-epoxypropyl) methacrylate (1.66 mmoles) is heated for 5 hours to 100°C. The clear, highly viscous product that forms is soluble in acetone, benzene, chloroform/methanol (3:1) and tetrahydrofuran, and is characterized by the following data.

M_n 480

$C_{30}H_{40}N_2O_6$ 524.7	Theoretical:	C 66.68	H 7.68	N 5.34
	Experimental:	C 68.95	H 8.15	N 5.94

This methacrylate-terminated poly(tert-aminoalcohol) $n=0$ is mixed with the methacrylate-terminated prepolymer of Example 4 or Example 1 and produces a tension-poor radical-polymerizable mixture.

Example 7

2.00 g of N,N'-dibenzyl-3,6-dioxaoctanediamine-1,8 (6.08 mmoles) and 1.73 g of (2,3-epoxypropyl) methacrylate (12.17 mmoles) are well mixed and then heated for 8 hours at 80°C. There is formed a clear and highly viscous product, which is soluble, for example, in acetone, chloroform and benzene. The following data characterize the product that forms.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

M_n 690

$C_{34}H_{45}N_2O_8$ 612.8	Theoretical: C 66.64	H 7.90	N 4.57
	Experimental: C 66.66	H 8.24	N 4.20

Example 8

A homogeneous mixture, consisting of 5.00 g benzylamine (46.66 mmoles) and 13.26 g of (2,3-epoxypropyl) methacrylate (93.35 mmoles) is heated for 4 hours to 100 °C. There is formed a clear and highly viscous product, which is soluble, e.g., in acetone, benzene and tetrahydrofuran, and is characterized by the following data.

M_n 410

$C_{21}H_{29}NO_6$ 391.5	Theoretical: C 64.43	H 7.47	N 3.58
	Experimental: C 64.32	H 7.98	N 3.67

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 277 689 A1

4(51) C 08 G 59/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

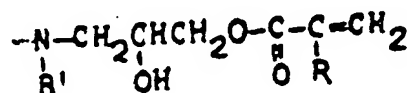
(21)	WP C 08 G / 322 825 3	(22)	08.12.88	(44)	11.04.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Straße 4, Jena, 6900, DD
(72)	Klee, Joachim, Dr.; Hörhold, Hans-Heinrich, Prof. Dr.; Metzner, Silvia; Rode, Peter, DD

(54)	Verfahren zur Herstellung von methacrylatterminierten Polyaminoalkoholen
------	--

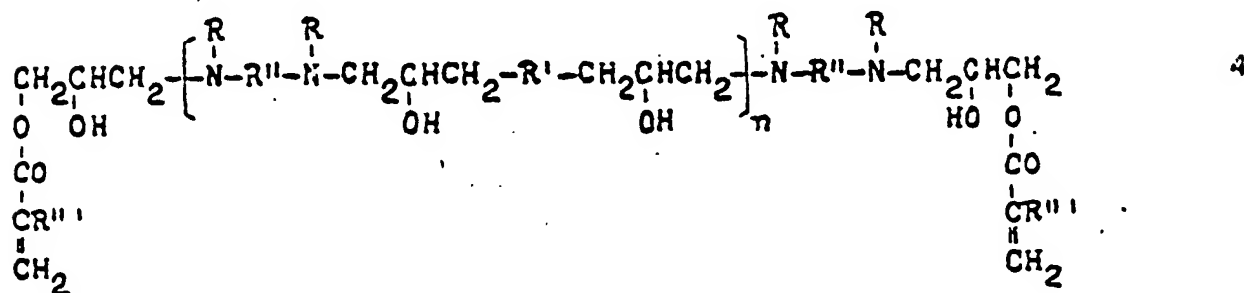
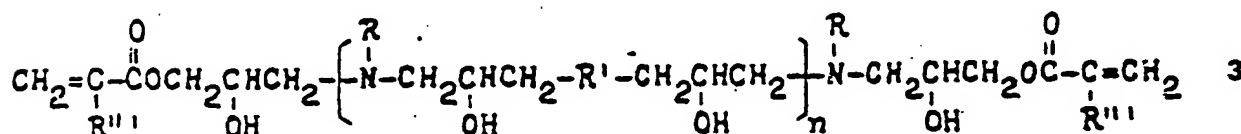
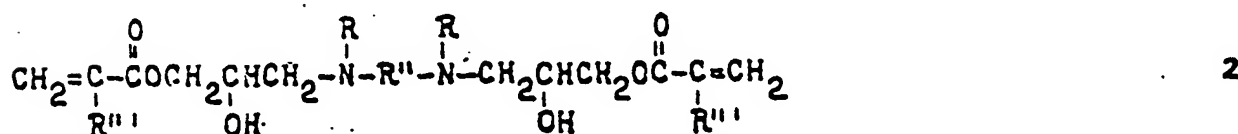
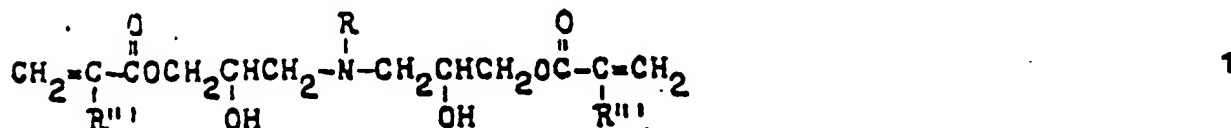
(55) Epoxid-Amin-Prepolymere, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, (meth)acrylatterminierte Prepolymere, photovernetzbares Prepolymere, Composite, Lamine, Klebstoffe, Abdeckmaterialien

(57) Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden (meth)acrylatterminierte langkettige Prepolymere hergestellt, die polymerisationsfähige Endgruppen tragen und somit nachfolgenden radikalischen Vernetzungsreaktionen zugänglich sind. Formel



Patentanspruch:

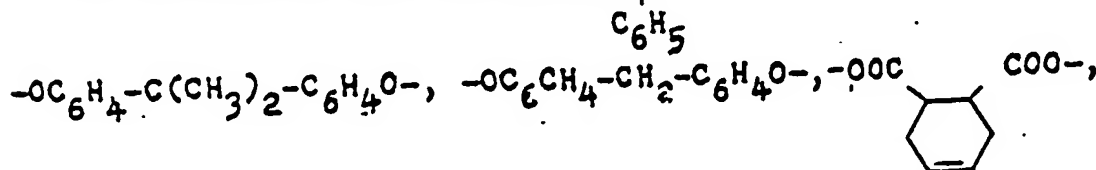
1. Verfahren zur Herstellung von methacrylatterminierten Polyaminoalkoholen, gekennzeichnet dadurch, daß amin terminiert Epoxid-Amin-Prepolymere (hergestellt nach DD 217310) bzw. spezielle Amine wie Benzylamin, Cyclohexylamin, Allylamin, 1-Aminoadamantan, N,N'-Dibenzylethylendiamin, N,N'-Dibenzyl-3,6-dioxatandiamin-1,8, N,N'-Dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9, N,N'-Dibenzyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, N,N'-Diallylethylendiamin mit Glycidylestern der Formel 5 umgesetzt werden, wobei funktionalisierte Prepolymere 1-4 erhalten werden und



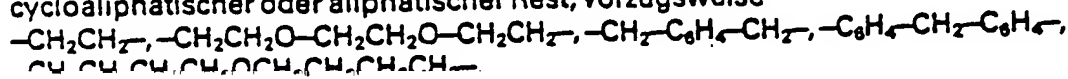
wobei die Reste R' bis R'' dabei folgende Bedeutung haben:

R ist ein substituierter oder unsubstituierter araliphatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest, vorzugsweise $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, C_6H_{11} , HOCH_2CH_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-$,

R' ist ein difunktioneller Rest, vorzugsweise $-\text{N}-$,



R'' ist ein difunktioneller substituierter oder unsubstituierter aromatischer, araliphatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest, vorzugsweise



R'' ist ein monofunktioneller Rest wie H-, CH₃-.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Modifizierung bei Temperaturen zwischen 20°C und 130°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 100°C, vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Funktionalisierung in Substanz (Schmelze) oder in Lösung, beispielsweise in THF, Dioxan oder Methylglykol, erfolgt und gegebenenfalls Katalysatoren oder Beschleuniger zugegeben werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß funktionalisierte Prepolymere durch gleichzeitige Additionspolymerisation von Diepoxiden und Glycidyl(methacrylat) bzw. Glycidylacrylat mit primären Monoaminen oder disekundären Diaminen hergestellt werden. Das Verhältnis von Epoxidgruppen zu NH-Gruppen beträgt stets 1,0:1,0.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von methacrylatterminierten Polyaminoalkoholen im MW-Bereich von 300 bis 5000 g/mol.

Erfindungsgemäße Prepolymere können durch nachfolgende chemische, elektrochemische oder strahlenchemische Reaktionen zur Herstellung von Polymernetzwerken, Compositen, Laminaten u.a. verwendet werden und sind somit für einen potentiellen Einsatz in der Elektrotechnik/Mikroelektronik, der Medizintechnik (Dentalcomposites), der Optik und als Resistmaterial geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Difunktionelle Epoxid-Amin-Prepolymere sind von Hörhold und Klee hergestellt und untersucht worden (DD 210915; DD 217810; Acta Polymerica 37 [1935] 272; Angew. Makromol. Chem. 147 [1987] 71). Epoxid-Amin-Prepolymere sind bisher nicht funktionalisiert worden und es war auch nicht vorhersehbar, ob eine Funktionalisierung möglich ist. Die Prepolymere enthalten einerseits tert. Aminstickstoffe, die eine Polymerisation von Olefinen auslösen können und andererseits sekundäre Aminogruppen und Hydroxygruppen, die eine der Michael-Addition analogen Reaktion (Addition an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen) eingehen könnten.

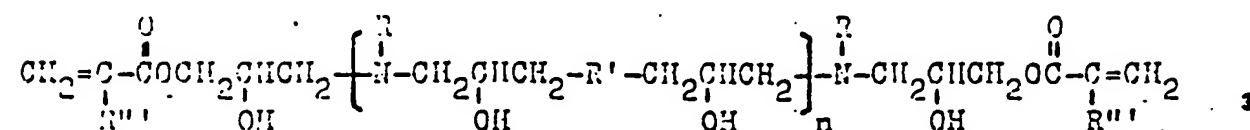
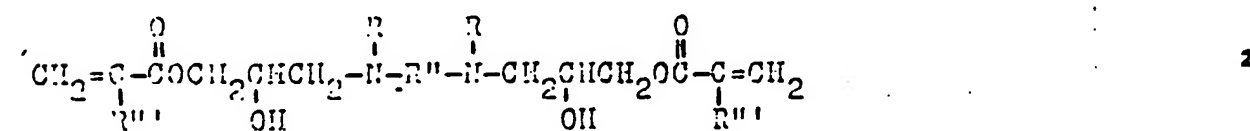
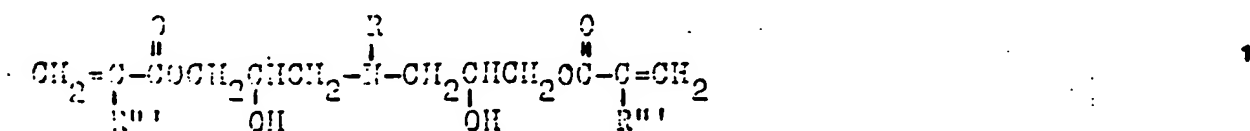
Weiterhin stand zu befürchten, daß durch die in den Prepolymeren enthaltenen sekundären und tertiären Aminogruppen eine Epoxidpolymerisation oder eine Veretherungsreaktion der Hydroxygruppen durch Epoxidverbindung erfolgt (Houben-Weyl Bd. XIV/2, S. 493 ff.). Es ist bekannt, daß durch Umsetzung von Anilin, p-Chloranilin und n-Butylamin mit (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat Dimethacrylate hergestellt worden sind (JP. 58.170.737, JP. 56378510), die jedoch von dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgeschlossen bleiben.

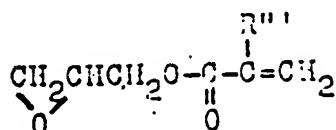
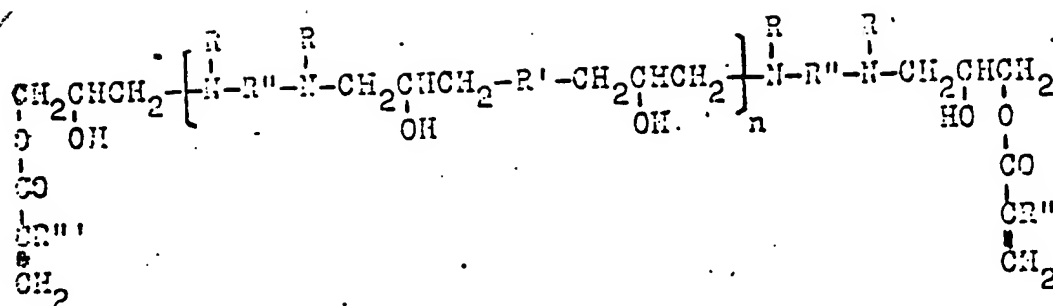
Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, funktionalisierte Prepolymere herzustellen, die die Vorteile bekannter Epoxid-Amin-Prepolymere mit der Möglichkeit einer weiteren Nachvernetzung durch chemische, elektrochemische oder strahlenchemische Härtungsprinzipien in sich vereinen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Methacrylatterminierte Epoxid-Amin-Prepolymere 1, 2, 3 und 4 werden durch Umsetzung von difunktionellen Prepolymeren (hergestellt nach DD 217810), die sekundäre Amin- und -OH-Gruppen tragen, bzw. durch Umsetzung von speziellen Aminen wie Benzylamin, Cyclohexylamin, Allylamin, 1-Aminoadamantan, N,N'-Dibenzyl-ethylendiamin, N,N'-Dibenzyl-3,8-Dioxaoctandiamin-1,8, N,N'-Dibenzyl-5-oxanonandiamin-1,9, N,N'-Dibenzyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, N,N'-Diallyl-ethylendiamin mit Glycidylestern der Strukturformel 5 erhalten.





wobei

n diskrete Werte mit $n = 0, 1, 2 \dots$ oder Durchschnittswerte von $n = 0$ bis 15 annehmen kann,

R in substituierter oder unsubstituierter, araliphatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest ist, vorzugsweise

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, C_6H_{11} , HOCH_2CH_2 , $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$,

R' ein difunktionaler Rest, vorzugsweise $-\text{N}-$,
 C_6H_5

$-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $-\text{OOC}$ $\text{COO}-$ ist.



R'' ein difunktionaler substituierter oder unsubstituierter aromatischer, araliphatischer, cycloaliphatischer oder aliphatischer Rest ist, vorzugsweise $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$,
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ und

R''' ein monofunktionaler Rest ist wie $\text{H}-$, CH_3- .

Die Herstellung der funktionalisierten Prepolymere erfolgt so, daß äquimolare Mengen an Epoxid-Amin-Prepolymeren und Acryl- oder Methacrylsäureglycidylester thermisch zwischen 20 und 130°C, vorzugsweise zwischen 40 und 100°C, umgesetzt werden. Die Reaktion kann in Substanz (Schmelze) erfolgen, nachdem die Komponenten durch leichtes Erwärmen homogenisiert wurden. Es ist auch möglich, die Umsetzung in Lösung, beispielsweise in THF, Dioxan oder Methylglykol, durchzuführen. Gegebenenfalls werden Katalysatoren oder Beschleuniger zugegeben.

Aus den Reaktionslösungen können die funktionalisierten Prepolymere isoliert werden. Oder es werden beispielsweise nach Zugabe von Photoinitiatoren Filme oder Überzüge gegossen, die photochemisch härtbar sind.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die in den Epoxid-Amin-Prepolymeren gesetzmäßig enthaltenen Restmonomere (primäre Monoamine, disekundäre Diamine) in gleicher Weise mit funktionalisiert werden, bei nachfolgenden Vernetzungsreaktionen mit in die Polymernetzwerke eingebaut werden und so nicht mehr ausdiffundieren können.

Das erfindungsgemäße Verfahren schließt die Umsetzung von ausgewählten Aminen mit Acryl-(Methacryl)säureglycidylestern ein und erfolgt ebenso wie die bereits beschriebenen Reaktionen in Lösung oder Schmelze.

Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet weiterhin die gleichzeitige Additionspolymerisation von Diepoxiden und Glycidyl(methacrylat)acrylat an primäre Monoamine bzw. disekundäre Diamine. Das Verhältnis von Epoxidgruppen zu NH-Gruppen beträgt dabei 1,0:1,0. Beispielsweise wird durch gleichzeitige Additionspolymerisation von Bisphenol-A-diglycidylether/Benzylamin/Glycidylmethacrylat im Molverhältnis 1:2:2 ein funktionalisiertes Prepolymer mit einer zahlenmittleren Molekülmasse von M_n 839 erhalten.

Zur photochemischen Härtung von Acrylaten und Methacrylaten werden im allgemeinen aromatische Ketone und Aminen, wie Ethanolamin, Triethanolamin, zugesetzt, die jedoch zum Teil aus den Polymeren ausdiffundieren und für eine erhöhte Wasseraufnahme verantwortlich sind. Durch Verwendung der erfindungsgemäßen (meth)acrylatterminierten Telechele anstelle der obengenannten tertiären Amine können diese Nachteile vermieden werden.

Beispiel 1

1,30 g (1,30 mmol) eines Prepolymeren (hergestellt aus Bisphenol-A-diglycidylether und Benzylamin im Molverhältnis 2:3 nach DD 217810) und 0,37 g (2,60 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat wurden unter leichtem Erwärmen homogen vermischt und vier Stunden bei 60°C zur Reaktion gebracht.

M_n 1360, T_g 28°C, T_f 49–54°C

$\text{C}_{77}\text{H}_{96}\text{N}_3\text{O}_{14}$ 1286,6 Ber. C 71,88 H 7,44 N 3,27

Gef. C 71,52 H 7,53 N 3,48

Das methacrylatterminierte Produkt kann durch thermisch oder photochemisch wirksame Initiator in einem glatten Überzug polymerisiert werden.

Beispiel 2

5,00 g (11,83 mmol) eines Prepolymeren 2 (hergestellt aus Δ^3 -Tetrahydrophthalsäurediglycidylester und N,N'-Diallyl-ethylendiamin im Molverhältnis 1:2 nach DD 217810) und 3,36 g (22,67 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wird das modifizierte Prepolymer durch Eintropfen der Reaktionsmischung in Hexan und nachfolgender Trocknung gewonnen.

Beispiel 3

5,00 g (3,57 mmol) eines Prepolymeren 2 (hergestellt aus Bisphenol-A-diglycidylether und N,N'-Dibenzylethylendiamin im Molverhältnis 2:3 nach DD 217810) und 1,01 g (7,13 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat werden nach leichtem Erwärmen homogen vermischt und 3 Stunden bei 100°C zur Reaktion gebracht. Das funktionalisierte Prepolymer weist folgende Charakteristik auf.

T_g 41°C, T_f 42–51°C

C₁₀₄H₁₂₈N₆O₁₄ 1686,2 Ber. C 74,08 H 7,65 N 4,98
Gef. C 73,50 H 7,70 N 4,38

Beispiel 4

5,000 g (14,69 mmol) Bisphenol-A-diglycidylether, 2,736 g (29,38 mmol) Anilin und 4,176 g (29,38 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat werden unter leichtem Erwärmen homogen vermischt und während 5 Stunden bei 80°C umgesetzt. Es entsteht ein methacrylatterminiertes Prepolymer, das in CHCl₃/CH₃OH (4:1), THF u.a. löslich ist.

M_n (V. P. O.) 890

C₄₇H₅₈N₂O₁₀ 811,0 Ber. C 69,61 H 7,21 N 3,45
Gef. C 69,27 H 7,32 N 3,47

Beispiel 5

5,000 g (14,69 mmol) Bisphenol-A-diglycidylether, 3,354 g (58,74 mmol) Allylamin und 12,528 g (88,13 mmol) (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat werden unter leichtem Erwärmen homogen vermischt und 4 Stunden bei 80°C umgesetzt. Es entsteht ein zähflüssiges, methacrylatterminiertes Prepolymer.

M_n (V. P. O.) 685

C₇₅H₁₁₂N₄O₂₂ Ber. C 63,36 H 7,94 N 3,94
Gef. C 63,08 H 8,12 N 4,30

Beispiel 6

Ein homogene Mischung, bestehend aus 2,00 g N,N'-Dibenzylethylendiamin (8,32 mmol) und 2,36 g (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat (1,66 mmol) wird 5 Stunden auf 100°C erhitzt. Das entstandene klare, hochviskose Produkt ist unter anderem in Aceton, Benzen, Chloroform/Methanol (3:1) und Tetrahydrofuran löslich und wird durch folgende Daten charakterisiert.

M_n 480

C₃₀H₄₀N₂O₈ 524,7 Ber. C 68,68 H 7,68 N 5,34
Gef. C 68,95 H 8,15 N 5,94

Dieser methacrylatterminierte Poly(tert.aminoalkohol) n = 0 wird mit dem methacrylatterminierten Prepolymer von Beispiel 4 oder Beispiel 1 vermischt und ergibt ein spannungsarm radikalisch polymerisierbares Gemisch.

Beispiel 7

2,00 g N,N'-Dibenzyl-3,6-dioxaoctandiamin-1,8 (6,08 mmol) und 1,73 g (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat (12,17 mmol) werden gut vermischt und anschließend 8 Stunden bei 80°C erhitzt. Es entsteht ein klares und hochviskoses Produkt, welches löslich ist z. B. in Aceton, Chloroform und Benzen. Folgende Daten charakterisieren das entstandene Produkt.

M_n 690

C₃₄H₄₅N₂O₈ 612,8 Ber. C 66,64 H 7,90 N 4,57
Gef. C 66,66 H 8,24 N 4,20

Beispiel 8

Eine homogene Mischung, bestehend aus 5,00 g Benzylamin (46,66 mmol) und 13,26 g (2,3-Epoxypropyl)-methacrylat (93,35 mmol) wird 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Es entsteht ein klares und hochviskoses Produkt, welches z. B. in Aceton, Benzen u. Tetrahydrofuran löslich ist und durch folgende Daten charakterisiert wird.

M_n 410

C₂₁H₂₉NO₈ 391,5 Ber. C 64,43 H 7,47 N 3,58
Gef. C 64,32 H 7,98 N 3,67